

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-292923

(P2004-292923A)

(43) 公開日 平成16年10月21日(2004.10.21)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

F 1

テーマコード (参考)

C 2 2 F 1/00  
C 2 2 C 5/04  
C 2 2 C 16/00  
C 2 2 F 1/14  
C 2 2 F 1/18

C 2 2 F 1/00 B  
C 2 2 F 1/00 6 0 8  
C 2 2 F 1/00 6 3 0 C  
C 2 2 F 1/00 6 7 3  
C 2 2 F 1/00 6 8 5 Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-89591 (P2003-89591)  
(22) 出願日 平成15年3月28日 (2003.3.28)

(71) 出願人 000001960  
シチズン時計株式会社  
東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
(72) 発明者 佐藤 惇司  
東京都西東京市田無町六丁目1番12号  
シチズン時計株式会社内

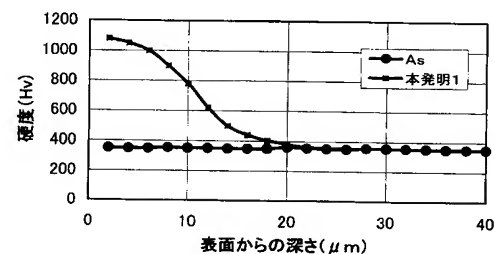
(54) 【発明の名称】 アモルファス合金の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 アモルファス合金基材の表面に結晶相との複合組織を形成し表面硬化したアモルファス合金の製造方法を提供することである。アモルファス合金内部の強度、靱性を維持したまま表面層のみの硬度を上げることができなかった。

【解決手段】 アモルファス合金基材の表面を硬化し、その方法として、表面をショットピーニング等で活性化させ、その後、熱処理することによって活性化した表面層のみが一部結晶化し、硬化する現象を見出し、解決した。表面のアモルファス相から一部結晶化が起こる結果、そのひずみエネルギーの増大により硬度が上昇して耐傷性に優れたアモルファス合金が得られる。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アモルファス合金基材の表面を酸化物粒子でショットピーニング処理を施して前記アモルファス合金基材の表面を活性化させる工程と、表面を活性化させたアモルファス合金基材を加熱処理する工程とを有するアモルファス合金の製造方法。

## 【請求項 2】

前記アモルファス合金基材が、Pd系合金またはZr系合金であることを特徴とする請求項 1 に記載のアモルファス合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

10

## 【発明の属する技術分野】

本発明はアモルファス合金の製造方法に関し、とくに耐傷性に優れたアモルファス合金の製造方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般的に、金属および合金は溶湯から固化した場合、ほとんど過冷却せず結晶化し固化する。ところが、1960年に、無秩序な原子配列のまま固化する「アモルファス金属」が発見された。当初、アモルファス合金の作製には極めて早い冷却速度を必要とするために、その形状は薄帯粉末に限定されていた。しかし、近年、数多くの合金系でバルク状のアモルファス合金が開発されてきた。アモルファス合金は一般に優れた機械的強度または高耐食性を示すものも発見されている。しかし、表面の耐傷性については未だ満足したものは得られていない。

20

## 【0003】

また、バルク状のアモルファス合金は金属ガラスともよばれ、酸化物ガラスと同様な性質を持っており、過冷却液体領域で超塑性加工が可能となり、任意の形状に加工できるようになった。すなわち、ガラス転移点を有し、加熱していくと過冷却液体領域で粘性流動を示す。この粘性流動特性を利用して超塑性加工が可能となり、金属としては比較的低温で、低応力で容易に成形加工が可能となる。したがって、寸法精度の高いニアネットシェイプの加工が容易に実現可能となった。従来、金属または合金の塑性加工は、冷間鍛造、熱間鍛造で行うのが一般的であったが、上記アモルファス合金の発見により、新しい塑性加工が可能となり、時計外装、指輪、ネックレスなどの装飾部材、スポーツ用具等の成形加工にも応用されている。このような特性を示すアモルファス合金としては、合金系としてPd-Cu-Ni-P系、Zr-Al-Cu-Ni系、Zr-Ti-Ni-Cu-Be系合金などが開示されており、ゴルフクラブヘッド部品の応用が開示されている（たとえば特許文献1参照。）。

30

## 【0004】

また、このようなアモルファス合金の製造過程で冷却速度を制御してナノ粒子を析出させることにより、一部結晶化する。この場合、析出と分散の効果により機械的強度を向上させることが可能で、アモルファス相のみからなる合金よりもアモルファス相と結晶相の複合組織が好ましいとされている（たとえば特許文献1参照。）。

40

## 【0005】

ところが、アモルファス合金は、一部結晶が析出すると、ガラス転移点上で粘性流動を示し難くなり超塑性加工が著しく困難になるとも記載されている（たとえば特許文献1参照）。すなわち、ニアネットシェイプ加工が難しくなり、アモルファス金属の特徴である粘性流動を利用した超塑性加工が困難となる。

## 【0006】

## 【特許文献1】

特開2001-262291号公報（段落番号0010、0024、0037）

## 【0007】

## 【発明が解決しようとする課題】

50

アモルファス合金を時計外装、指輪、ネックレス等の装飾部材、スポーツ用具等に応用する場合、ニアネットシェイプの加工容易性、および耐傷性が要求される。また、アモルファス合金相だけでは上記部材の耐傷性を満足することは難しい。すなわち、アモルファス合金の粘性流動を利用した超塑性加工が可能であること、および表面硬化の両者を実現しなければならない。

#### 【0008】

しかし、アモルファス合金は、熱的には不安定である。たとえば合金全体を過冷却温度以上に加熱した場合、アモルファス相の中に結晶相が析出してくる現象が生じ、このとき均一な大きさの結晶を均一に分散させることは難しく、一部に結晶が凝集したような状態では、かえって強度および靱性が低下する現象を生じるという課題があった。すなわち、アモルファス合金基材を超塑性変形した後、内部は強度と靱性を保ったアモルファス相で、表面層だけが一部結晶化して硬化した状態を作り出す製造方法が求められていた。

10

#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明のアモルファス合金の製造方法は以下に示す方法を採用する。

すなわち、本発明のアモルファス合金の製造方法はアモルファス合金基材の表面を酸化物粒子でショットピーニング処理を施してアモルファス合金基材の表面を活性化させる工程と、表面を活性化させたアモルファス合金基材を加熱処理する工程とを有することを特徴とする。

また、本発明のアモルファス合金の製造方法はアモルファス合金基材が、Pd系合金またはZr系合金であることが好ましい。

20

#### 【0010】

##### (作用)

本発明は、アモルファス合金基材の表面に結晶相との複合組織を形成し表面硬化したアモルファス合金の製造方法を提供するものである。

アモルファス合金基材を過冷却領域の粘性流動による超塑性加工を施したのち、表面層のみを強化する方法、すなわち、内部はアモルファス相のままで、表面の一部を結晶化する方法を検討した結果において本発明が見出された。すなわち、アモルファス合金基材の表面をショットピーニング等で活性化させ、その後熱処理することによって、活性化した表面層のみが一部結晶化し硬化する現象を見出した。

30

#### 【0011】

ショットピーニングとは無数の金属または非金属の玉を高速度で金属表面に衝突させて表面の機械的強度を強化する方法である。すなわち、表面硬化、耐磨耗性の向上、疲労強度の向上などの効果が得られる。ショットピーニングによる加工硬化は、ショットによる被加工材の塑性変形から生じるもので、加工硬化層の深さはショットのエネルギーに依存する。

#### 【0012】

本発明では、アモルファス合金基材の表面をショットピーニングし、その後適当な熱処理をすることにより、ショットピーニングで衝撃を受け活性化した部分のみが一部結晶化し硬度が上昇することが見出された。

40

すなわち、アモルファス合金基材の表面を酸化物粒子でショットピーニング処理を施してアモルファス合金基材の表面を活性化させる工程と、表面を活性化させたアモルファス合金基材を加熱処理する工程とを有する表面硬化したアモルファス合金の製造方法を見出した。

#### 【0013】

ここで、ショットピーニング直圧式の機械は空気式ピーニング機械を用いることが望ましい。本発明におけるアモルファス合金の表面硬化層の厚さはショットピーニングのエネルギーにある程度依存する。すなわち、投射材料、投射材サイズ、投射量、投射速度、投射密度に依存し、表面硬化層の厚さは最大20  $\mu\text{m}$  以下に制御可能である。

#### 【0014】

50

投射材料は、ガラスショット、セラミックショットのいずれでもよいが、ガラスショットはガラス粉末が加工表面に残留しやすく表面品質を低下させる場合がある。一方、セラミックショットはジルコニア、アルミナの材質からなり、加工表面に残留することは少ない。また、投射材サイズは任意に選ばれる。

#### 【0015】

また、ショットピーニング後の加熱温度は、過冷却温度以上であることが必要だが、アモルファス合金の表面硬化の程度は加熱温度と加熱時間の条件制御で達成可能となる。この表面硬化は、アモルファス相に結晶相が析出することによる内部応力の誘起によるものである。しかも、ショットピーニングにより衝撃を受けた部分が選択的に結晶化が進むことを見出した。

10

#### 【0016】

ここで、アモルファス合金基材としては、Pd系合金またはZr系合金が用いられることが好ましい。ショットピーニング後の熱処理条件としては、40Pd-30Cu-10Ni-20P (wt%)の組成からなるアモルファス合金基材の場合、加熱温度は350℃から400℃が望ましい。55Zr-10Al-5Ni-30Cu (wt%)の組成からなるアモルファス合金基材の場合、加熱温度は460℃から510℃が望ましい。なお、保持時間は、過冷却の安定性に差があることから、Pd系アモルファス合金基材では10～30分、Zr系アモルファス合金基材では5～15分とするのがよい。

#### 【0017】

このようにして得られる表面硬化したアモルファス合金(40Pd-30Cu-10Ni-20P (wt%))の表面硬度分布は図1で示されるようなプロファイルを有し、表面での最大硬度は1100Hvとなり、装飾部材としては耐傷性が極めて良好な部材となる。

20

#### 【0018】

また、内部と表面のX線回折パターンをそれぞれ図3、4に示すが、内部はアモルファスであるのに対し、表面は一部結晶が混在していることがわかる。なお、断面の電子顕微鏡観察から、表面には微結晶が析出していることがわかった。

#### 【0019】

これらはいずれも、装飾部材であり、時計外装、指輪、ネックレス等に用いられる場合は、アモルファス合金部材を過冷却液体領域で超塑性加工し所定の形状に仕上げた後、本発明による方法により表面硬化させることが可能となる。

30

#### 【0020】

##### 【発明の実施の形態】

本発明の実施の形態について説明する。本発明に用いるアモルファス合金基材は、バルク状のアモルファス合金基材であればその形状は問わないが、もちろんアモルファス形成能は合金組成のみならずバルクの大きさ、形状に依存するので、メルトスパン法で作製した薄状でも、急冷鋳型に鋳造したバルクいずれでもアモルファスの状態であることが必要とされる。

#### 【0021】

また、表面のショットピーニングは、直圧式空気式ピーニング機械を用い、ピーニング条件により、表面から深さ方向に受ける衝撃による活性化層の深さは多少変わるが、最大20μm程度であり、活性化層はそれ以上の深さには及ばない。

40

#### 【0022】

ショットピーニング後の熱処理は、表面の酸化を防ぐために不活性の雰囲気かまたは真空中で加熱することが好ましい。ただし、加熱時の雰囲気は、本発明による効果に大きな影響を及ぼすものではない。

#### 【0023】

##### 【実施例】

本発明によるアモルファス合金の製造方法について、以下実施例で説明する。

#### 【0024】

50

## (実施例 1)

40Pd-30Cu-10Ni-20P (wt%) からなるように原材料をアーク溶解して母合金とする。この母合金を石英管中で溶解した後、噴射ノズルから一気に銅鑄型に鑄造した。すなわち、液体急冷法を用いて外形  $\phi 40\text{ mm}$   $\times$  内径  $\phi 30$   $\times$  厚さ  $t 5\text{ mm}$  のリング状アモルファス合金母材とした。

## 【0025】

さらに、赤外線ヒータを有する加熱成形加工機を用いて、ガラス転移温度の  $360^\circ\text{C}$  の温度に加熱しながら  $50\text{ kg/cm}^2$  の圧力を印加して腕時計外装のケース状に成形した。ガラス転移点上の過冷却液体領域では極めて低圧力でしかも短時間で所望の形状に成形可能である。これをアモルファス合金基材とした。

10

## 【0026】

次に、ショットピーニング機械を用いて、上記アモルファス合金基材表面にショットピーニング処理をまんべんなく施した。投射材料は平均粒径  $300\text{ }\mu\text{m}$  のアルミナで、投射量  $30\text{ kg/min}$ 、投射速度  $150\text{ m/sec}$  の条件で約 1 分間処理を行った。

## 【0027】

次に、超音波で有機洗浄し表面を清浄化した後、真空炉中で  $400^\circ\text{C}$  で 20 分の加熱を行い表面の硬化処理を行った。図 1 に表面からの深さ方向の硬度プロファイルを示す。表面の最高硬度は約  $1100\text{ Hv}$  で、深さ方向に傾斜的に硬度は低下し、約  $20\text{ }\mu\text{m}$  の深さまで硬化層があることがわかる。図 3、4 はそれぞれ、内部と表面層の X 線回折パターンを示すが、内部はアモルファス相のみであるのに対し、表面層はアモルファス相と結晶相が混在していることがわかる。また、表面層の電子顕微鏡観察から、表面層にはアモルファス相中に微細な結晶相が析出していることが確認された。これは、ショットピーニングで衝撃を受け活性化した部分のみが一部結晶化し硬度が上昇したことを示す。

20

## 【0028】

図 2 に比較例 1 として従来からの方法による Pd 系アモルファス合金基材の一部が結晶化したものの表面から深さ方向の硬度分布を示す。これは、ショットピーニングの衝撃を与えることなく、アモルファス合金基材を  $600^\circ\text{C}$  で 20 分の加熱を行いアモルファス相の一部を結晶化させたものである。硬度はやや上昇するものの本発明のような顕著な硬度上昇は起こらない。

## 【0029】

30

## (実施例 2)

55Zr-10Al-5Ni-30Cu (wt%) からなるように原材料をアーク溶解して母合金とする。この母合金を石英管中で溶解した後、噴射ノズルから一気に銅鑄型に鑄造した。すなわち、液体急冷法を用いて外形  $\phi 40\text{ mm}$   $\times$  内径  $\phi 30$   $\times$  厚さ  $t 5\text{ mm}$  のリング状アモルファス合金母材とした。

## 【0030】

さらに、赤外線ヒータを有する加熱成形加工機を用いて、ガラス転移温度の  $450^\circ\text{C}$  の温度に加熱しながら  $50\text{ kg/cm}^2$  の圧力を印加し腕時計外装のケース状に成形した。ガラス転移点上の過冷却液体領域となり極めて低圧力でしかも短時間で所望の形状に成形可能である。これをアモルファス合金基材とした。

40

## 【0031】

次に、ショットピーニング機械を用いて、上記アモルファス合金基材表面にショットピーニング処理をまんべんなく施した。投射材料は平均粒径  $300\text{ }\mu\text{m}$  のアルミナで、投射量  $30\text{ kg/min}$ 、投射速度  $150\text{ m/s}$  の条件で約 1 分間ショットを行った。

## 【0032】

次に、超音波で有機洗浄し表面を清浄化した後、真空炉中で  $400^\circ\text{C}$  で 20 分の加熱を行い表面の硬化処理を行った。図 5 に表面からの深さ方向の硬度プロファイルを示す。表面の最高硬度は  $1100\text{ Hv}$  以上で、深さ方向に傾斜的に硬度は低下し、約  $20\text{ }\mu\text{m}$  の深さまで硬化層があることがわかる。図 7、8 はそれぞれ、内部と表面層の X 線回折パターンを示すが、内部はアモルファス相のみであるのに対し、表面層はアモルファス相と結晶相

50

が混在していることがわかる。また、表面層の電子顕微鏡観察から、表面層にはアモルファス相中に微細な結晶相が析出していることが確認された。これは、ショットピーニングで衝撃を受け活性化した部分のみが一部結晶化し硬度が上昇したことを示す。

#### 【0033】

図6に比較例2として従来の方法によるZr系アモルファス合金基材の一部が結晶化したものの表面からの深さ方向の硬度分布を示す。これは、ショットピーニングの衝撃を与えることなく、アモルファス合金基材を700℃で20分の加熱を行いアモルファス相の一部を結晶化させた。硬度はやや上昇するものの本発明のような顕著な硬度上昇は起こらない。

#### 【0034】

10

#### 【発明の効果】

本発明により、表面を硬化させたアモルファス合金の新規な製造方法が提供され、Pd系合金、Zr系合金などの耐傷性に優れた装飾部材、スポーツ用具等への応用が可能となった。すなわち、アモルファス合金基材を過冷却域の粘性流動を利用し超塑性加工を行い所望の形状を付加したのち、表面をショットピーニングで活性化し、熱処理することにより、表面はHv1000を越える硬さを示し、非常に耐傷性に優れた新規なアモルファス合金の製造を可能にした。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたPd系アモルファス合金の表面からの深さ方向の硬度分布図である。

20

【図2】従来のアモルファス合金の製造方法により得られたPd系アモルファス合金の表面からの深さ方向の硬度分布図である。

【図3】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたPd系アモルファス合金内部のX線回折パターンである。

【図4】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたPd系アモルファス合金表面層のX線回折パターンである。

【図5】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたZr系アモルファス合金の表面からの深さ方向の硬度分布図である。

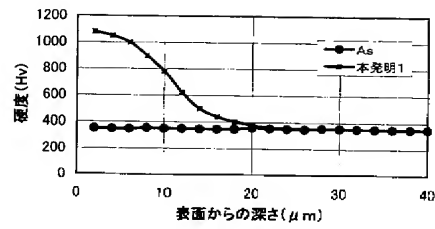
【図6】従来のアモルファス合金の製造方法により得られたZr系アモルファス合金の表面からの深さ方向の硬度分布図である。

30

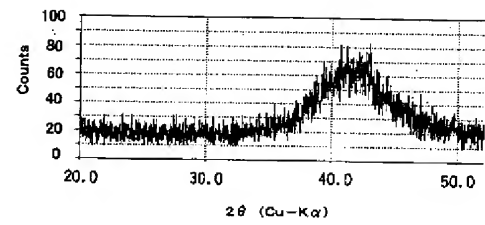
【図7】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたZr系アモルファス合金内部のX線回折パターンである。

【図8】本発明のアモルファス合金の製造方法により得られたZr系アモルファス合金表面層のX線回折パターンである。

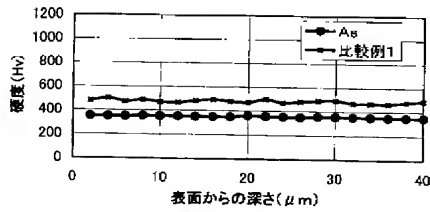
【図 1】



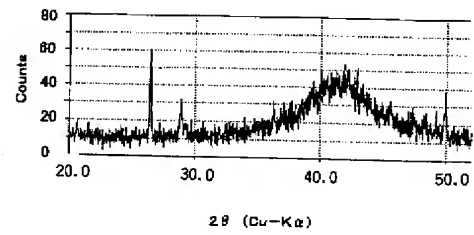
【図 3】



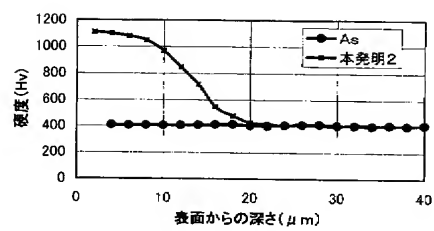
【図 2】



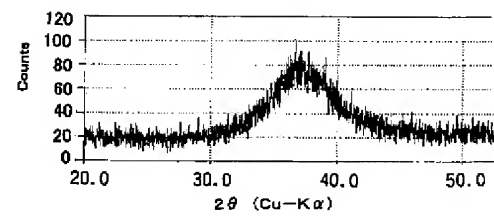
【図 4】



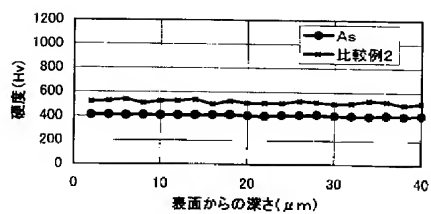
【図 5】



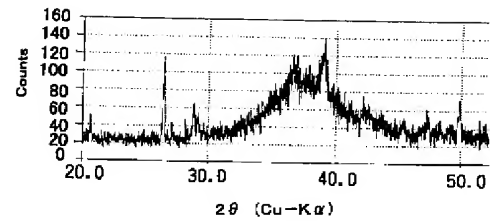
【図 7】



【図 6】



【図 8】



---

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

C 2 2 F	1/00	6 9 4 Z
C 2 2 C	5/04	
C 2 2 C	16/00	
C 2 2 F	1/14	
C 2 2 F	1/18	E



**PAT-NO:** JP02004292923A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 2004292923 A  
**TITLE:** METHOD FOR PRODUCING  
AMORPHOUS ALLOY  
**PUBN-DATE:** October 21, 2004

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
SATO, ATSUSHI	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
CITIZEN WATCH CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP2003089591  
**APPL-DATE:** March 28, 2003

**INT-CL (IPC):** C22F001/00 , C22C005/04 ,  
C22C016/00 , C22F001/14 ,  
C22F001/18

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an amorphous alloy whose surface is hardened by forming a composite structure of an amorphous phase with a crystal phase on the surface of an amorphous alloy base material, and to increase the hardness only of the surface layer while maintaining the strength and toughness at

the inside of the amorphous alloy.

SOLUTION: In the method for hardening the surface of an amorphous alloy base material, the surface is activated by shot-peening or the like, and thereafter, heat treatment is applied. By the method, only the activated surface layer is partially crystallized, and hardened. Namely, crystallization partially occurs from the amorphous phase in the surface to increase the strain energy thereof, so that its hardness increases. Thus, the amorphous alloy having excellent damage resistance can be obtained.

COPYRIGHT: (C) 2005, JPO&NCIPI